

1/1 WPAT

(G)Thomson Derwent

**Title** Mixture of branched, tertiary alkyl primary amine(s) - is multifunctional additive for fuel and lubricant compositions

**Patent Data**

**Patent Family**

EP-890570 A2 19990113 DW1999-07 C07C-211/07 Eng 9p \* AP: 1998EP-0305309 19980703 DSR: AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI JP11071330 A 19990316 DW1999-21 C07C-211/03 9p AP: 1998JP-0191432 19980707 CA2242658 A 19990107 DW1999-25 C07C-211/03 AP: 1998CA-2242658 19980702 CN1223254 A 19990721 DW1999-47 C07C-211/03 AP: 1998CN-0115925 19980706 TW-388752 A 20000501 DW2000-62 C07C-209/48 AP: 1998TW-0110458 19980629 MX9805398 A1 20000601 DW2001-33 C07C-211/08 AP: 1998MX-0005398 19980702

**Priority n°** 1997US-P051867 19970707

**Covered countries** 30

**Publications count** 6

**Abstract**

**Basic Abstract**

EP-890570 A A mixture of branched, tertiary alkyl primary amines comprising 8, 9 and/or 10 carbon (C) isomers of formula: R1-C(R2)(R3)-NH2

(where R1, R2 and R3 each = 1-6C alkyl, optionally substituted, 1-6C alkenyl optionally substituted and in at least 50% of the isomers, at least one is a branched carbon chain).

The preparation of the mixture involves: (a) heating a reaction mixture of acid, nitrile, water and 8-10C substrate compound, capable of generating a carbonium ion on reaction with acid, at 0-120 deg. C to form a first intermediate;

(b) contacting the first intermediate with an acid in the presence of water to generate a second reaction intermediate; and

(c) neutralizing the second reaction intermediate with a basic compound to form the amine mixture. Also claimed are: (1) a fuel composition comprising a major amount of fuel and the above amine mixture in an amount effective to impart multifunctional properties to the fuel;

(2) a method for stabilizing fuels involves adding the amine mixture to a fuel.

USE - For use in fuels and lubricants.

ADVANTAGE - Stabilizes fuels or imparts multifunctional properties to the fuel or lubricant composition.

**Patentee, Inventor**

**Patent assignee** (ROHM) ROHM & HAAS CO

**Inventor(s)** BANAVALI RM; CHHEDA BD

**IPC** C07C-209/48 C07C-211/03 C07C-211/07 C07C-211/08 C07C-209/00 C07C-209/46 C07C-209/60 C10L-001/22 C10L-003.

**Accession Codes**

**Number** 1999-072826 [07]

**Sec. No.** C1999-021811

**Codes**

**Manual Codes** CPI: E10-B04C E10-B04D H06-D H07-G08

**Derwent Classes** E16 H06 H07

**Updates Codes**

**Basic update code** 1999-07

**Equiv. update code** 1999-21; 1999-25; 1999-47; 2000-62; 2001-33

**Others...**

**UE4** 2001-06

(51)IntCl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
C 0 7 C 211/03		C 0 7 C 211/03
209/46		209/46
209/48		209/48
209/60		209/60
C 1 0 L 1/22		C 1 0 L 1/22
		B
		審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 9 頁)

(21)出願番号	特願平10-191432	(71)出願人	590002035
(22)出願日	平成10年(1998) 7月 7 日		ローム アンド ハース カンパニー
(31)優先権主張番号	6 0 / 0 5 1 8 6 7		ROHM AND HAAS COMPA
(32)優先日	1997年 7月 7 日		NY
(33)優先権主張国	米国 (U S)		アメリカ合衆国 19106-2399 ペンシル
			バニア州 フィラデルフィア, インディペ
			ンデンス モール ウェスト 100
		(72)発明者	ラジブ・マノハール・バナバリ
			アメリカ合衆国テキサス州77062, ヒュー
			ストン, マブリー・ミル・ロード・1238
		(74)代理人	弁理士 千田 稔 (外1名)

最終頁に続く

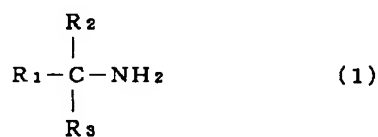
(54) 【発明の名称】 枝分かれ第三級アルキル第一級アミンの混合物およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 燃料、潤滑油および染料のための多官能性添加剤として有用な枝分かれ第三級アルキル第一級アミン、前記アミンの製造方法および前記アミンを含有する組成物の提供。

【解決手段】 式 (1) :

【化1】

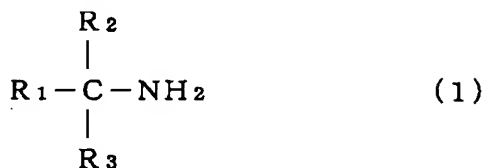


〔式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、および $R_3$ は、それぞれ独立して、( $C_1 - C_6$ ) アルキルまたは置換アルキル、( $C_1 - C_6$ ) アルケニルまたは置換アルケニルである〕の $C_8$ 、 $C_9$ 、および $C_{10}$ 異性体の少なくとも1種を含み、かつ前記異性体の少なくとも50%において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、および $R_3$ の少なくとも1種は枝分かれ炭素鎖である、枝分かれ第三級アルキル第一級アミンの混合物。

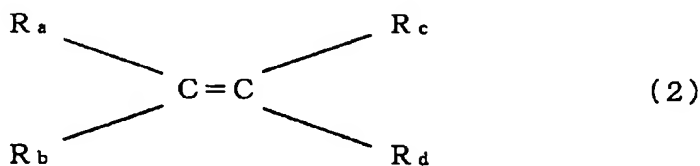
【特許請求の範囲】

【請求項1】 式(1)：

【化1】



〔式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、および $R_3$ は、それぞれ独立して、( $C_1 - C_6$ )アルキルまたは置換アルキル、( $C_1 - C_6$ )アルケニルまたは置換アルケニルである〕の $C_8$ 、 $C_9$ 、および $C_{10}$ 異性体の少なくとも1種を含み、かつ前記異性体の少なくとも50%において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、および $R_3$ の少なくとも1種は枝分かれ炭素鎖である、枝分かれ第三級アルキル第一級アミンの混合物。



〔式中、 $R_a$ および $R_b$ は、それぞれ独立して、( $C_1 - C_6$ )アルキル、置換( $C_1 - C_6$ )アルケニルであり；そして $R_c$ および $R_d$ は、それぞれ独立して、水素または( $C_1 - C_6$ )アルキル、置換( $C_1 - C_6$ )アルキル、( $C_1 - C_6$ )アルケニルまたは置換( $C_1 - C_6$ )アルケニルである〕の化合物である、請求項4記載の方法。

【請求項6】 基質は、プロピレントリマーであり、ニトリルは、シアン化水素であり、酸は、60~100重量%の硫酸を含む硫酸の濃水溶液であり、そして塩基性化合物は、少なくとも8.0のpKaを有するアンモニア水溶液である、請求項4記載の方法。

【請求項7】 (A) 過半量の燃料；および(B) 燃料に多官能性の性質を与えるのに有効な、非過半量で存在する請求項1記載のアミン混合物を含む、燃料組成物。

【請求項8】 アミン混合物が、燃料1000バレルにつき1~300ポンドの濃度において存在している、請求項7記載の燃料組成物。

【請求項9】 燃料に、燃料を安定化するのに有効な量において、請求項1記載のアミン混合物を加えることを含む、燃料の安定化方法。

【請求項10】 アミン混合物を、燃料1000バレルにつき1~300ポンドの量で加える、請求項9記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】本発明は、枝分かれ第三級アルキル(t-

【請求項2】 少なくとも50%の $C_9$ 異性体、50%までの $C_8$ 異性体および50%までの $C_{10}$ 異性体を有する、請求項1記載の混合物。

【請求項3】 10.5~12.0のpKaを有する、請求項1記載の混合物。

【請求項4】 (A) 酸との反応によってカルボニウムイオンを生成することが可能な $C_8 - C_{10}$ 基質化合物、酸、ニトリル、および水を含む反応混合物を、0℃~120℃の範囲の温度に加熱して、反応混合物中に第1の反応中間体を生成する工程、(B) 反応混合物中の第1の反応中間体を、水の存在下において酸と接触させて第2の反応中間体を生成する工程、(C) 第2の反応中間体を塩基性化合物で中和してアミン混合物を生成する工程を含む、 $C_8 - C_{10}$ 枝分かれ第三級アルキル第一級アミン混合物の製造方法。

【請求項5】 基質は、式(2)：

【化2】

アルキル)第一級アミン、前記アミンの製造方法および前記アミンを含有する組成物に関する。前記アミンは、燃料、潤滑油および染料のための多官能性添加剤として有用である。

【0002】アルキルアミンには、燃料油および潤滑剤の添加剤としての用途が知られている。種々の第一級、第二級および第三級のアミンを、他の物質と協力して作用する色安定剤および/または目詰まり防止剤として蒸留物である燃料油に使用することが提案された。例えば、米国特許第2,672,408号、同第2,684,292号、および同第2,758,086号を参照。第三級アルキル第一級アミンが特に有用であることが見出された。具体的には、 $C_4$ 、 $C_7$ 、 $C_8$ の炭素鎖、 $C_{12} - C_{15}$ の混合物、 $C_{16} - C_{18}$ の混合物および $C_{16} - C_{22}$ の混合物の炭素鎖を含有するt-アルキル第一級アミンが提案され、燃料油の安定剤としての使用が見出された。例えば、米国特許第2,945,749号を参照。

【0003】しかし、そのような開示に含まれていないものは、 $C_8 - C_{10}$ の範囲におけるt-アルキル第一級アミン混合物である。一般的に脂肪族アミン、特に第一級脂肪族アミンは、広く製造され、使用されている。John Wiley, N. Y. によって出版されているKirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 2, p. 369, 4th edition, 1992を参照。脂肪族アミンは、慣例上2つのクラスに分

けられる：(1) 典型的には $C_1-C_6$ の炭素鎖の長さを有する低級脂肪族第一級アミン、および(2) 典型的には脂肪アミンと称され、典型的には $C_{12}-C_{18}$ の範囲である高分子量のアミン。一般的に、低級アミンは、アルコール例えばメタノール、エタノール、プロパノールおよびブタノールのような石油化学の供給原料から造られる。一方、商業的に利用できる脂肪アミンは、脂肪油、例えば牛脂油、ココヤシ油、大豆油およびパーム油から誘導された天然に産出される脂肪酸から造られる。しかし、適当な原料が欠けているために、 $C_9$ 近傍に利用できるアミンの空白がある。

【0004】更に、また、普通の第一級アミンよりも優れたある種の性質を有している $t$ -アルキル第一級アミンにも $C_9$ 近傍に空白がある。工業上、この空白部分は当業者が、流動性、親水性-親水性バランス、および分子量の最適化を含む性質の優れたバランスを得ることができるので重要である。

【0005】本発明は、分子量( $C_8-C_{10}$ )から誘導される有用な性質も、同様に枝分かれ $t$ -アルキル基から誘導される有用な性質も合わせ持つ $C_8-C_{10}$ 範囲の枝分かれ $t$ -アルキル第一級アミンを提供することによって、この空白を満たすことである。組み合わせ物として、本発明の枝分かれ $C_8-C_{10}$  $t$ -アルキル第一級アミンは、次の点において注目値する：

【0006】(1) 優れた非極性炭化水素混和性を示す(低級アミンおよび脂肪アミンのどちらも、非極性溶媒、例えば鉱油、ケロシン、ナフサ等における溶解性が貧弱であるかまたは完全に欠如している)；

(2) 油溶性および水溶性の理想的なバランスが得られる(脂肪アミンは、いくらか油溶性であるが、水溶性はほとんど示さない、そして低級アミンは、水溶性であるが、油溶性はほとんど示さない)；

(3) 広い流動性の範囲、すなわち、大気温度において低揮発性を示し、極めて低温においても流動性を示す(一般的に、脂肪アミンは、大気温度の周辺において固体であり、同時に低級脂肪族アミンは過剰の揮発性を有する傾向があり、取扱いに問題がある)；および

(4) 脂肪アミンに比較して1ポンドあたりのアミン窒素が多い；

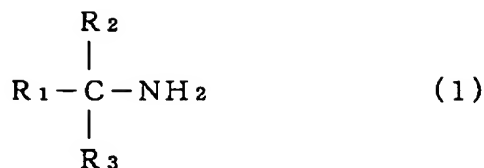
(5) 脂肪アミンまたは低級脂肪族第一級アミンのいずれよりも高い塩基性、すなわち、11.5対10の $pK_a$ を有する。

【0007】本発明の枝分かれ $t$ -アルキルアミン混合物は、燃料、潤滑剤および染料における多官能性添加剤として有用である。

【0008】本発明の第1の態様において、式(1)：

【0009】

【化3】



【0010】〔式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、および $R_3$ は、それぞれ独立して、( $C_1-C_6$ )アルキルまたは置換アルキル、( $C_1-C_6$ )アルケニルまたは置換アルケニルである〕の $C_8$ 、 $C_9$ 、および $C_{10}$ 異性体の少なくとも1種を含み、かつ前記異性体の少なくとも50%において、 $R_1$ 、 $R_2$ 、および $R_3$ の少なくとも1種は枝分かれ炭素鎖である、枝分かれ第三級アルキル第一級アミンの混合物が提供される。

【0011】本発明の第2の態様においては、(A) 酸との反応によってカルボニウムイオンを生成することが可能な $C_8-C_{10}$ 基質化合物(substrate compound)、酸、ニトリル、および水を含む反応混合物を、 $0^\circ C-120^\circ C$ の範囲の温度に加熱して、反応混合物中に第1の反応中間体を生成する工程、(B) 反応混合物中の第1の反応中間体を、水の存在下において酸と接触させて第2の反応中間体を生成する工程、(C) 第2の反応中間体を塩基性化合物で中和してアミン混合物を生成する工程を含む、 $C_8-C_{10}$ 枝分かれ第三級アルキル第一級アミン混合物の製造方法が提供される。

【0012】本明細書中の用語「 $C_1-C_6$ 」または「 $C_1-C_5$ 」は、1つの基につき1-6個の炭素原子または1-5個の炭素原子を有する直鎖または枝分かれ鎖のアルキル基を意味する。また、用語「アルケンオリゴマー」は、アルケンモノマーを重合することによって誘導される繰り返し単位の線状または環式、枝分かれの鎖から成る化合物を意味する。

【0013】また、用語「過半量」は、50重量%より多いことを意味すると理解され、そして用語「非過半量」は、50重量%より少ないことを意味すると理解される。

【0014】本明細書で用いられている、枝分かれを生じる炭素は、第2級( $2^\circ$ )炭素、すなわち2個の他の炭素原子に結合している炭素原子、または第3級( $3^\circ$ )炭素、すなわち3個の他の炭素原子に結合している炭素である。一般的には、Morrison, R. TおよびBoyd, R. N., Organic Chemistry, Prentice Hall, Inc. 6th Ed. 1992, 92頁を参照。また、用語「第一級アミン第三級炭素」は、アミンの窒素に結合している第三級炭素を称する。

【0015】本明細書中の用語「強塩基」は、約8より大きいかまたは約8に等しい $pK_a$ を有する塩基を称する。本明細書において特にことわりがなければ、百分率

は重量によってより、すべての温度は摂氏によっており、そしてすべての圧力は気圧である。また、本明細書の目的のためには、本明細書に記載された範囲および比の限定は、組み合わせることができることを理解すべきである。例えば、もし1~20および5~15の範囲が記載されていれば、1~15または5~20の範囲もまた意図されている。

【0016】本発明の枝分かれt-アルキル第一級アミンは、一般的に、アミンの窒素に結合したt-アルキル炭素を有し、かつ第一級アミン第三級炭素に結合した炭素鎖を有するC<sub>8</sub>、C<sub>9</sub>およびC<sub>10</sub>第一級アミン異性体の少なくとも1種の複雑な混合物であることが特徴である。すなわち、枝分かれt-アルキル第一級アミンの混合物は、C<sub>8</sub>、C<sub>9</sub>もしくはC<sub>10</sub>、またはC<sub>8</sub>およびC<sub>9</sub>、またはC<sub>9</sub>およびC<sub>10</sub>、またはC<sub>8</sub>およびC<sub>10</sub>、またはC<sub>8</sub>、C<sub>9</sub>およびC<sub>10</sub>、の異性体の混合物であってよい。一般的に、ある種の異性体においては、第一級アミン第三級炭素に結合した炭素鎖の少なくとも1つは、枝分かれ炭素鎖である。すなわち、第一級アミン第三級炭素に結合した炭素鎖は、その鎖の中に、第二級炭素および/または第三級炭素を含んでいてもよい。この構造は、前述の式(1)の中に例示されている。

【0017】1つの態様においては、異性体の少なくとも50%において、好ましくは少なくとも75%において、更に好ましくは少なくとも90%において、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>およびR<sub>3</sub>の少なくとも1つは枝分かれ炭素鎖である。他の態様においては、混合物は、少なくとも50%、好ましくは少なくとも75%、更に好ましくは少なくとも90%のC<sub>9</sub>異性体；50%以下、好ましくは25%以下、更に好ましくは10%以下のC<sub>8</sub>異性体；そして50%以下、好ましくは25%以下、更に好ましくは10%以下のC<sub>10</sub>異性体の混合物である。

【0018】本発明のアミン混合物に存在してもよいC<sub>9</sub>異性体の例には、3, 4-ジメチルヘプタン-4-アミン、3, 4-ジメチルヘプタン-3-アミン、2, 3-ジメチルヘプタン-2-アミン、2, 3-ジメチルヘプタン-3-アミン、2, 5-ジメチルヘプタン-2-アミン、3, 6-ジメチルヘプタン-3-アミン、2, 4-ジメチルヘプタン-2-アミン、2, 4-ジメチルヘプタン-4-アミン、3, 5-ジメチルヘプタン-3-アミン、2, 6-ジメチルヘプタン-2-アミン、3-メチル-オクタン-3-アミン、4-メチル-オクタン-4-アミン、2-メチル-オクタン-2-アミン、2, 3, 5-トリメチルヘキサン-2-アミン、2, 3, 5-トリメチルヘキサン-3-アミン、2, 4, 5-トリメチルヘキサン-3-アミン、2, 3, 4-トリメチルヘキサン-2-アミン、2, 3, 4-トリメチルヘキサン-3-アミン、3, 4, 5-トリメチルヘキサン-3-アミン、2, 5, 5-トリメチルヘキサン-2-

-アミン、3, 4, 4-トリメチルヘキサン-3-アミン、および3, 5, 5-トリメチル-3-ヘキサン-3-アミン、が含まれるが、それらに限定されない。また、式(1)の異性体以外のC<sub>9</sub>異性体が存在してもよい。それらの例には、n-ノニルアミンおよびイソノニルアミンが含まれるが、それらに限定されない。

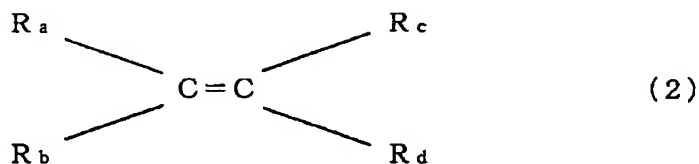
【0019】本発明のアミン混合物に存在してもよいC<sub>8</sub>異性体の例には、2, 3-ジメチルヘキサン-3-アミン、2, 3-ジメチルヘキサン-2-アミン、2, 4-ジメチルヘキサン-2-アミン、2, 4-ジメチルヘキサン-4-アミン、2, 5-ジメチルヘキサン-2-アミン、2-メチルヘプタン-2-アミン、3-メチルヘプタン-3-アミン、4-メチルヘプタン-4-アミンが含まれるが、それらに限定されない。また、式(1)の異性体以外のC<sub>8</sub>異性体が存在してもよい。それらの例には、n-オクチルアミンおよびt-オクチルアミンが含まれるが、それらに限定されない。

【0020】本発明のアミン混合物に存在してもよいC<sub>10</sub>異性体の例には、2, 3-ジメチルオクタン-2-アミン、2, 3-ジメチルオクタン-3-アミン、2, 4-ジメチルオクタン-2-アミン、2, 4-ジメチルオクタン-4-アミン、2, 5-ジメチルオクタン-2-アミン、2, 5-ジメチルオクタン-5-アミン、2, 6-ジメチルオクタン-2-アミン、2, 6-ジメチルオクタン-6-アミン、2, 7-ジメチルオクタン-2-アミン、3, 4-ジメチルオクタン-3-アミン、3, 4-ジメチルオクタン-4-アミン、3, 5-ジメチルオクタン-3-アミン、3, 5-ジメチルオクタン-5-アミン、3, 6-ジメチルオクタン-3-アミン、3, 7-ジメチルオクタン-7-アミン、4, 5-ジメチルオクタン-4-アミン、4, 6-ジメチルオクタン-4-アミン、4, 6-ジメチルオクタン-6-アミン、4, 7-ジメチルオクタン-4-アミン、4, 7-ジメチルオクタン-7-アミン、2-メチルノナン-2-アミン、3-メチルノナン-3-アミン、4-メチルノナン-4-アミン、および5-メチルノナン-5-アミンが含まれるが、それらに限定されない。また、式(1)の異性体以外のC<sub>10</sub>異性体が存在してもよい。それらの例には、n-デシルアミンおよびイソデシルアミンが含まれるが、それらに限定されない。

【0021】本発明のアミン混合物は強塩基であり、特に非極性有機媒質において強塩基である。アミン混合物は、一般的に、他のタイプのC<sub>8</sub>-C<sub>10</sub>アミンのpK<sub>a</sub>よりも大きいpK<sub>a</sub>を有している。典型的には、この範囲における従来の第一級アミンは9~11のpK<sub>a</sub>を有している。例えば、イソノニルアミンおよびn-ノニルアミンの両方は10のpK<sub>a</sub>を有している。本発明のアミン混合物のpK<sub>a</sub>は、一般的に、10.5~12、好ましくは10.8~12.0、更に好ましくは11.0~12.0である。好ましいアミン混合物は、p

ロピレントリマーから造られた物である。

【0022】 $C_8-C_{10}$  t-アルキル第一級アミンの混合物の製造方法を示す。本発明の方法に有用な基質化合物は、リッター反応 (Ritter reaction) のための基質として知られている化合物であり、例えばアルコール、アルケン、アルデヒド、ケトン、エーテルが含まれる。一般的には、L. I. Krimen および D. J. Cota, "The Ritter Re



【0025】〔式中、 $R_a$  および  $R_b$  は、それぞれ独立して、 $(C_1-C_6)$  アルキル、置換  $(C_1-C_6)$  アルケニルであり；そして  $R_c$  および  $R_d$  は、それぞれ独立して、水素または  $(C_1-C_6)$  アルキル、置換  $(C_1-C_6)$  アルキル、 $(C_1-C_6)$  アルケニルまたは置換  $(C_1-C_6)$  アルケニルである〕の構造式を有するアルケン、好ましくは、 $C_8-C_{10}$  アルケンまたは  $(C_8-C_{10})$  アルケンの混合物である。

【0026】 $(C_1-C_6)$  アルキルの適当な例には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、第三級ブチル、n-ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、n-ヘキシル等が含まれるが、それらに限定されない。 $(C_1-C_6)$  置換アルキルの適当な例には、ヒドロキシ、ハライド、またはニトロで置換された、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、第三級ブチル、n-ペンチル、イソペンチル、ネオペンチル、n-ヘキシル等が含まれるが、それらに限定されない。

【0027】 $(C_1-C_6)$  アルケニルの適当な例には、エテニル、n-プロペニル、イソプロペニル、n-ブテニル、イソブテニル、第三級ブテニル、n-ペンテニル、イソペンテニル、ネオペンテニル、n-ヘキセニル等が含まれるが、これらに限定されない。 $(C_1-C_6)$  置換アルケニルの適当な例には、ヒドロキシ、ハライド、またはニトロ基で置換された、エテニル、n-プロペニル、イソプロペニル、n-ブテニル、イソブテニル、第三級ブテニル、n-ペンテニル、イソペンテニル、ネオペンテニル、n-ヘキセニル等が含まれるが、それらに限定されない。

【0028】本発明による有用なアルケンの例には、3, 4-ジメチルヘプテン、2, 3-ジメチルヘプテン、2, 5-ジメチルヘプテン、2, 4-ジメチルヘプテン、3, 5-ジメチルヘプテン、2, 6-ジメチルヘプテン、2-メチルオクテン、3-メチルオクテン、4-メチルオクテン、2, 3, 5-トリメチルヘキセン、2, 3, 4-トリメチルヘキセン、2, 5, 5-トリメ

action", Organic Reactions, Vol. 17, 1969, pp. 213~325 を参照。

【0023】1つの態様においては、基質は、式 (2) :

【0024】

【化4】

チルヘキセン、3, 5, 5-トリメチルヘキセン、2, 3-ジメチルヘキセン、2, 4-ジメチルヘキセン、2, 5-ジメチルヘキセン、2-メチルヘプテン、3-メチルヘプテン、4-メチルヘプテン、2, 3-ジメチルオクテン、2, 4-ジメチルオクテン、2, 5-ジメチルオクテン、2, 6-ジメチルオクテン、2, 7-ジメチルオクテン、3, 4-ジメチルオクテン、3, 5-ジメチルオクテン、3, 7-ジメチルオクテン、4, 5-ジメチルオクテン、4, 6-ジメチルオクテン、4, 7-ジメチルオクテン、2-メチルノネン、3-メチルノネン、4-メチルノネン、5-メチルノネン、アルケンオリゴマー、およびそれらの混合物が含まれるが、それらに限定されない。適当なアルケンオリゴマーには、プロピレントリマー、ブチレンジイマー、およびイソブチレンジイマーが含まれるが、それらに限定されない。好ましい態様においては、基質化合物は、アルケンオリゴマー、更に好ましくはプロピレントリマーである。

【0029】1つの態様において、使用する酸は、5より小さい、好ましくは3より小さい、更に好ましくは2より小さい  $pK_a$  を有する強酸 (HA) である。本発明方法に有用な強酸の例には、無機酸、例えば塩酸、リン酸、過塩素酸、硫酸；有機酸、例えばギ酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸；および強酸性イオン交換樹脂、例えばアンバーリスト (登録商標) 15 樹脂 [Amberlyst (登録商標) 15 resin] (ローム アンド ハース カンパニー製) が含まれるが、それらに限定されない。更に好ましい態様においては、酸は60~100重量%の硫酸を含む硫酸の濃水溶液である。

【0030】1つの態様においては、反応混合物は、基質化合物の反応性部位の1モルにつき酸0.2~4モル、好ましくは0.5~3モル、更に好ましくは1~2モルを含む。ただし、基質化合物の反応性部位のモル数は、基質化合物のモル数に、基質化合物の1分子あたりの反応性部位の数を掛けた積に等しい。

【0031】ニトリルは、水の存在下において、酸およ

び基質と反応し第1の反応中間体を生成する任意のニトリルであることができる。1つの態様において、ニトリルは、式(3)：

【0032】

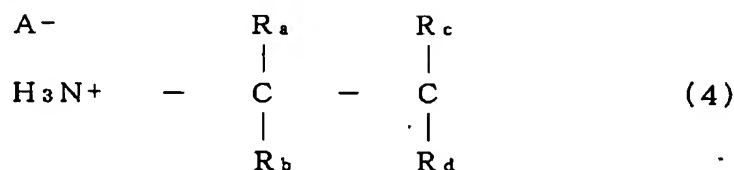
【化5】

【0033】 $R_1$ 式 $C \equiv N$ 中、 $R$ は、 $H$ 、 $(C_1^{(3)}C_5)$ アルキルまたは置換アルキル、ビニル、フェニルまたは置換フェニルである]のニトリルである。適当なアルキル基の例には、メチル、エチル、 $n$ -プロピル、イソプロピル、 $n$ -ブチル、イソブチル、 $t$ -ブチル、 $n$ -ペンチル、イソペンチル、および $t$ -ペンチルが含まれるが、それらに限定されない。

【0034】本発明方法に使用することのできるニトリルの例には、シアン化水素、アセトニトリル、アクリロニトリル、ブチルニトリル、ベンゾニトリル、および $p$ -トルニトリルが含まれるが、それらに限定されない。好ましくは、ニトリルはシアン化水素である。ニトリルは反応混合物に直接添加してよい。別法として、ニトリルは、第1の反応混合物のための本発明の反応条件下でニトリルを生成する化合物を加えることにより、その場で発生させてもよい。

【0035】好ましい態様においては、シアン化水素は、ニトリルとして反応混合物に直接加える。別の態様においては、本発明方法の反応条件下でシアン化水素を発生する化合物を反応混合物に加え、シアン化水素をその場で発生させる。シアン化水素発生化合物の例には、例えばシアン化ナトリウムおよびシアン化カリウムのようなシアン化物の塩が含まれるが、それらに限定されない。

【0036】1つの態様においては、反応混合物には、



【0041】〔式中、 $A-$ は、第1プロセス工程において使用した酸( $HA$ )の残基であり、そして $R_a$ 、 $R_b$ 、 $R_c$ 、および $R_d$ は、それぞれ、先に定義された通りである〕を有するアンモニウム塩である。

【0042】第2プロセス工程において使用する酸は、第1プロセス工程において利用された酸として適当であるとして先に示された酸であり、( $HA$ )としては濃硫酸が好ましい。反応混合物は、第2プロセス工程の間に、 $40 \sim 150^\circ C$ 、好ましくは $50 \sim 130^\circ C$ 、更に好ましくは $60 \sim 110^\circ C$ の温度に加熱される。反応混合物は、第2プロセス工程の間に、 $0.1 \sim 2$ 気圧、好ましくは $0.5 \sim 1.5$ 気圧、更に好ましくは1気圧に維持される。

基質の反応性部位の1モルにつき、 $1 \sim 10$ モル、好ましくは $1 \sim 5$ モル、更に好ましくは $1 \sim 1.5$ モルのニトリルまたは同量のニトリル発生化合物が含まれる。本発明方法の第1工程の反応混合物には、基質の反応性部位の1モルにつき、 $0.8 \sim 10$ モル、好ましくは $1.0 \sim 5$ モル、更に好ましくは約1～約3モルの水が含まれる。

【0037】反応混合物は、第1プロセス工程の間に、 $0 \sim 120^\circ C$ 、好ましくは $25 \sim 90^\circ C$ 、更に好ましくは $30 \sim 60^\circ C$ の温度において加熱される。1つの態様においては、基質化合物を反応容器に仕込み、そして酸およびニトリルを、反応の発熱により反応混合物を選定された温度に加熱するのを可能にする供給速度プロフィールにより反応容器に供給する。すなわち、酸およびニトリルの添加の速度を調節することにより、反応温度を所望の温度範囲内に維持する。

【0038】一般的に、反応混合物は、第1プロセス工程中、 $1 \sim 10$ 気圧、好ましくは $1 \sim 5$ 気圧、更に好ましくは1気圧に維持される。第2プロセス工程においては、第1反応中間体を水の存在下において酸で処理する。本発明方法の第2工程の反応混合物は、基質化合物の反応性部位の1モルにつき、 $0.5 \sim 20$ モル、好ましくは $1 \sim 15$ モル、更に好ましくは $1 \sim 10$ モルの水を含む。

【0039】第2反応中間体は反応混合物から分離しない。理論によってしばられることは欲しないが、好ましい態様において、基質は構造式(1)のアルケンであり、第2反応中間体は、構造式(4)：

【0040】

【化6】

【0043】第3プロセス工程においては、一般的に、塩基化合物を用いて $pH 9$ またはそれ以上に第2反応中間体を中和して式(1)のアミン混合物を生成する。1つの態様においては、塩基化合物は強塩基である。そのような塩基には、水酸化アンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、およびアンモニア水が含まれるが、それらに限定されない。好ましい態様においては、強塩基は、水酸化ナトリウムまたはアンモニア水であり、更に好ましくは少なくとも $8.0$ の $pK_a$ を有するアンモニア水溶液である。

【0044】好ましい態様においては、有機層を除去および蒸留することにより反応混合物からアミン生成物を回収しそして精製し、アミン生成物を提供する。他の態

様においては、水性層からの有機層の分離は、場合により、第2プロセス工程と同時に進めてもよい。任意に、 $C_8$ 、 $C_9$ 、または $C_{10}$ 異性体の1種またはそれより多くを、例えば蒸留または当業界において知られている他の手段によって除き、得られたアミン混合物を、 $C_8$ 、 $C_9$ もしくは $C_{10}$ 、または $C_8$ および $C_9$ 、または $C_9$ および $C_{10}$ 、または $C_8$ および $C_{10}$ の異性体、または $C_8$ 、 $C_9$ および $C_{10}$ の異性体の混合物にしてもよい。

【0045】本発明のアミン混合物は、燃料油、潤滑剤および染料における多官能性添加剤として有用である。多官能性は、それら性質を燃料のための安定剤として特に好適なものにする。従って、本発明のアミン混合物は、燃料に添加して安定化させることができる。理論によって知られることは欲しないが、安定化は、枝分かれ $t$ -アルキルアミンによって与えられた多官能性の性質のために生じると考えられる。本発明のアミン混合物は、酸化および腐食を抑制し、同様に分散性および改良された乳化性を付与し、これらの組み合わせにより燃料を安定化する。本発明のアミン混合物は、過酸化物の分解によるもののような、燃料中において進行する酸化プロセスを緩和するだけでなく、酸性での酸化の副生成物と燃料可溶性の塩を生成することにより、および/または金属および他の種と錯体化してそのような副生成物の懸濁を促進させる。それ故、色およびスラッジの生成は最小化される。従って、本発明の枝分かれ $t$ -アルキル第一級アミン混合物は、燃料に添加して燃料の劣化を防ぐように作用し、同様に、発生した燃料の劣化によって生じた問題を解決するように作用する。

【0046】1つの態様においては、(A) 過半量の燃料；および(B) 燃料油に多官能性の性質を与えるのに有効な式(1)のアミン混合物の非過半量を含む燃料組成物が開示される。一般に、燃料は燃料組成物中に過半量存在する。好ましい態様においては、燃料油は、少なくとも75重量%、更に好ましくは90重量%の量において存在させる。一般的に、式(1)のアミン混合物は、燃料に多官能性の性質を与えるのに有効な非過半量において存在させる。1つの態様においては、アミン混合物は、燃料1000バレルにつき、1~300ポンド、好ましくは5~100ポンド、更に好ましくは10~50ポンドの濃度で存在する。

【0047】本発明において有用な燃料は、一般的に、貯蔵中に劣化するすべての燃料である。好ましい態様においては、燃料は、それらの蒸留範囲の間じゅう実質的に連続して沸騰する、少なくとも100°Fの初期沸点および750°F以下の終点を有する炭化水素の留分である。そのような燃料は、一般的に、中留出燃料(middle distillate fuels)として知られている。本発明の燃料組成物に使用される中留出燃料の例には、蒸留油、ファーンズ油(furnac

eoil)、ディーゼル油、ジェット燃料および残留油、例えばバンカー燃料(bunker fuels)、マーリンディーゼル燃料、レイルロードディーゼル燃料が含まれるが、それらに限定されない。式(1)のアミン混合物は、前述したように、プロピレントリマーから造ったアミン混合物が好ましい。

【0048】本発明はさらに、前記燃料の中に、式

(1)のアミン混合物を、燃料を安定化するのに有効な量において加えることを含む、燃料の安定化法を提供する。燃料および式(1)のアミン混合物は、前述したように、中留出燃料およびプロピレントリマーから造ったアミン混合物が好ましい。1つの態様において、式(1)のアミン混合物は、燃料油1000バレルにつき、1~300ポンド、好ましくは5~100ポンド、更に好ましくは10~50ポンドの濃度において加える。

【0049】次の実施例は、本発明の例示として提供される。

#### 実施例1

##### $C_8-C_{10}$ 枝分かれ第三級アルキル第一級アミン混合物の製造

1Lの4つ口反応容器に、加熱用マントル、温度計、メカニカルスターラー、還流凝縮器、シアン化水素導入用ビューレットおよび酸導入用ビューレットを取り付けた。この容器に、プロピレントリマー126g、硫酸122.5g、水22.5g、およびシアン化水素33.2gを仕込んだ。この反応混合物を、温度を25~50℃に維持しながら全部で2時間攪拌した。2時間後、ビューレットを反応容器から除き、そしてその反応容器に、還流凝縮器を備えたディーン・スタークトラップを取り付けた。水183gを反応容器に加え、その混合物を攪拌しながら3.5時間加熱・還流した。3.5時間後、反応混合物を室温に冷却した。次いで、ディーン・スタークトラップおよび凝縮器を、アンモニア水添加用漏斗に取り替えた。冷却しながら反応混合物にアンモニア水をゆっくり添加することにより反応混合物を中和した。攪拌をやめ、反応混合物を有機液体層および水性液体層に分離した。次いで、これらの層を分離して122.9gの有機層を得た。この有機層を蒸留し、160~174℃留分を生成物として集め、アミン生成物118.2g(理論収量の81.4%)を得た。このアミン生成物は、11.5のpKa、170℃の沸点、および103℃の凝固点を有していた。この物質の組成はレストックカンパニー(Restek Company)から入手できる炎イオン化検出器およびRTX-5毛管カラム30M長さ×0.53mm直径×1μフィルの厚さを有するビューレットパックカード社製HP5990シリーズII GC(Hewlett-Packard Co. HP5990 Series II GC)を使用するガスクロマトグラフィーにより測



定した。このクロマトグラフィー分析は、アミン混合物は96.01%のC<sub>9</sub>アミン異性体、0.02%のC<sub>8</sub>アミン異性体および3.97%のC<sub>10</sub>アミン異性体を含有する複雑なアミン混合物であることを示した。

【0050】実施例2～10

他の枝分かれ第三級アルキル第一級アミン混合物の製造

枝分かれ第三級アルキル第一級アミンの混合物を、基質が式(2)および表1に定義したアルケンである以外は実施例1の手順により造った。

【0051】

【表1】

表1

実施例	R <sub>a</sub>	R <sub>b</sub>	R <sub>c</sub>	R <sub>d</sub>
2	メチル	イソブチル	H	n-プロピル
3	H	イソブチル	メチル	エチル
4	エチル	メチル	H	n-ペンチル
5	メチル	メチル	H	イソペンチル
6	メチル	n-プロピル	H	イソブチル
7	メチル	メチル	H	2-ヘキシル
8	エチル	メチル	H	n-ブチル
9	n-プロピル	メチル	H	n-ペンチル
10	H	3,3-ジメチルブチル	メチル	メチル

【0052】実施例11～14

燃料の貯蔵試験

表2に示された種々の添加剤を含有する接触分解したファーンズ油(No. 2燃料)の燃料組成物試料を造った。燃料の貯蔵試験は次のようにして行った。調製した燃料組成物を、43℃の大きなオープン中で、4オンスの燃料試料ビン中に貯蔵した。周期的に、試料を激しく振り、その小部分を濾過前、およびコーニング(Corning) 30Fのフリットガラスのつぼを通して濾過した後に、パーキン エルマー社(Perkin Elmer Corp.)製のラムダ2(Lambda 2) UV/VISスペクトロメーターを使用して、光学濃度の測定を行った。次いで、使用しなかった部分は、

更にエージングするためにオープンに返した。グラフにより、または多の方法による内挿により、不合格までの時間(failure time)を、光学濃度が定めたレベルに達するまでの日数として求めた。ここに引用した2つのレベルは、1)濾過していない部分と濾過した部分との間の0.12の差[ΔOD]および2)濾過していない試料の1.00[TOD]のOD値である。不合格までの時間の比は、ブレンドにおける不合格までの時間:対照として実施した未処理の貯蔵品における不合格までの時間の比である。これらの結果を表2に示した。

【0053】

【表2】

表2

実施例	添加剤	濃度 lbs/1000bbl	不合格までの日数 (100mL 中不溶解物 1.0mg)
11	なし	—	29
12	Primene 81-R <sup>1</sup>	15	70
13	Primene TOA <sup>2</sup>	15	70
14	実施例1のアミン混合物	15	90

【0054】(注) 1: ローム アンド ハース カンパニーから入手できる第二級第一級アミンのC<sub>12</sub>-C

14 混合物。

2: ローム アンド ハース カンパニーから入手できる  $t$ -オクチル第一級アミン。

【0055】表 I I は、本発明の枝分かれ  $t$ -アルキル第一級アミンが、当業界に知られている従来のアミンより優れた、燃料に対する安定性を与えることを示している。

【0056】実施例 15~23

ディーゼル燃料の酸化安定性試験

表 3 に示されている種々の添加剤を含有するディーゼル

油 [ ガルフ コースト ( Gulf Coast ) 0.4% 硫黄、ハウエル ( Howell ) ] の燃料組成物の試験を造った。ディーゼル油の酸化安定性試験は、修正した ASTM 2274 試験方法を使用して行った。ASTM 法の試験時間を 16 時間から 40 時間に変えた。燃料組成物の酸化安定性は、存在する不溶物の量として表 3 に示した。

【0057】

【表 3】

表 3

実施例	添加剤	濃度 (ppm)	不溶解物 mg/100mL
15	なし	—	2.5
16	Primene 81-R <sup>1</sup> + Acryloid 917T (70/30) <sup>2</sup>	20	1.3
17	実施例 1 のアミン混合物	15	< 0.1
18	Primene 81-R <sup>1</sup>	15	1.2
19	Primene JM-T <sup>3</sup>	15	1.4
20	Primene TOA <sup>4</sup>	15	0.4
21	2-エチルヘキシルアミン	15	2.2
22	$n$ -ノニルアミン	15	1.9
23	イソノニルアミン	15	2.1

【0058】(注) 1: ローム アンド ハース カンパニーから入手できる第三級第一級アミンの  $C_{12}-C_{14}$  混合物。

2: ローム アンド ハース カンパニーから入手できる溶剤精製した中油 (neutral oil) 中のアルキルメタクリレートコポリマー。

3: ローム アンド ハース カンパニーから入手でき

る第三級第一級アミンの  $C_{16}-C_{22}$  混合物。

4: ローム アンド ハース カンパニーから入手できる  $t$ -オクチルアミン。

【0059】表 3 は、本発明の枝分かれ  $t$ -アルキル第一級アミンが、既知の従来のアミンおよびアミン混合物より優れた酸化安定性を与えることを示している。

フロントページの続き

(72)発明者 パーラティ・ディンカー・チーダ  
アメリカ合衆国テキサス州77068, ヒューストン, ウインディング・モス・ドライブ・15502